

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-119468

(P2000-119468A)

(43) 公開日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

C 0 8 L 27/12

C 0 8 L 27/12

4 J 0 0 2

27/22

27/22

29/10

29/10

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-295773

(22) 出願日 平成10年10月16日 (1998. 10. 16)

(71) 出願人 000229564

日本バルカー工業株式会社

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号

(72) 発明者 桜井 慎也

大阪府八尾市安中町五丁目5番5号 日本
バルカー工業株式会社機器部品事業部研究
開発部内

(72) 発明者 鈴木 憲

大阪府八尾市安中町五丁目5番5号 日本
バルカー工業株式会社機器部品事業部研究
開発部内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素エラストマー組成物、その架橋体、並びにその用途

(57) 【要約】

【解決手段】 架橋可能な含フッ素エラストマー (A) と、該含フッ素エラストマーとの相溶性に優れた共架橋剤 (B) と、重合開始剤 (C) とを含有し、粒状充填剤を含有していない含フッ素エラストマー組成物。

【効果】 不純物源を含まず、プラズマ雰囲気下の使用に対して卓越した低粉塵性を保持しつつ、従来使用できなかったような高温領域でも使用可能であるような耐熱性を有し、機械的強度、耐摩耗性に優れた含フッ素エラストマー架橋体を得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋可能な含フッ素エラストマー (A)

と、該含フッ素エラストマーとの相溶性に優れた共架橋剤 (B) と、重合開始剤 (C) とを含有し、粒状充填剤を含有していないことを特徴とする含フッ素エラストマー組成物。

【請求項2】 上記架橋可能な含フッ素エラストマー (A) が、

ビニリデンフルオライド (VDF) -ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 系重合体、

ビニリデンフルオライド (VDF) -ヘキサフルオロプロピレン (HFP) -テトラフルオロエチレン (TFE) 系重合体、

テトラフルオロエチレン (TFE) -プロピレン (Pr) 系重合体、

ビニリデンフルオライド (VDF) -プロピレン (Pr) -テトラフルオロエチレン (TFE) 系重合体、

エチレン (E) -テトラフルオロエチレン (TFE) -パーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) 系重合体、

ビニリデンフルオライド (VDF) -テトラフルオロエチレン (TFE) -パーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) 系重合体、およびビニリデンフルオライド (VDF) -パーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) 系重合体のうちから選択される1種または2種以上のエラストマーであることを特徴とする請求項1に記載の含フッ素エラストマー組成物。

【請求項3】 上記共架橋剤 (B) が、多官能性モノマーである請求項1～2の何れかに記載の含フッ素エラストマー組成物。

【請求項4】 上記多官能性モノマーが、架橋可能な含フッ素エラストマー100重量部に対して0.01～40重量部の量で含まれている請求項3に記載の含フッ素エラストマー組成物。

【請求項5】 上記重合開始剤 (C) が、ラジカル重合開始剤である請求項1～4の何れかに記載の含フッ素エラストマー組成物。

【請求項6】 上記ラジカル重合開始剤が、架橋可能な含フッ素エラストマー100重量部に対して0.01～20重量部の量で含まれている請求項5に記載の含フッ素エラストマー組成物。

【請求項7】 さらに、液状フッ素化合物 (D) が、架橋可能な含フッ素エラストマー100重量部に対して0.5～40重量部の量で含まれていることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の含フッ素エラストマー組成物。

【請求項8】 上記粒状充填剤がカーボンブラック及びシリカである請求項1～7の何れかに記載の含フッ素エラストマー組成物。

【請求項9】 請求項1～8の何れかに記載の含フッ素エ

ラストマー組成物を架橋してなる含フッ素エラストマー架橋体。

【請求項10】 酸素プラズマを照射した場合に、パーティクルの発生がないことを特徴とする請求項9に記載の含フッ素エラストマー架橋体。

【請求項11】 プラズマ質量分析法 (ICP-MS法) による含有金属成分 (Na, K, Ca, Al, Fe, Mg) の総量が1000mg/kg以下である請求項9～10の何れかに記載の含フッ素エラストマー架橋体。

10 【請求項12】 ガス放出性試験 (25±3℃、真空度10⁻⁸Torrオーダー) において50時間経過後の放出ガス成分を測定した場合に、質量数50以上の成分のイオン電流値強度が1×10⁻¹⁰ (A) 未満である請求項9～11の何れかに記載の含フッ素エラストマー架橋体。

【請求項13】 上記の含フッ素エラストマー架橋体からなるリングの圧縮永久歪 (JISK 6262準拠) が、0.5～80%である請求項9～12の何れかに記載の含フッ素エラストマー架橋体。

20 【請求項14】 上記請求項9～13の何れかに記載の含フッ素エラストマー架橋体からなる液晶・半導体製造装置用のシール材あるいは搬送用ベルト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は含フッ素エラストマー組成物、その架橋体、並びにその用途に関し、さらに詳しくは、不純物源を含まず、プラズマ雰囲気下の使用に対して卓越した低粉塵性を保持しつつ、従来使用できなかったような高温領域でも使用可能であるような耐熱性を有し、機械的強度、耐摩耗性に優れた含フッ素エラストマー架橋体が得られるような含フッ素エラストマー組成物およびその架橋体、並びにその用途に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 液晶・半導体製造工程では、重金属などの不純物や粉塵微粒子 (パーティクル) は、ウエハ表面汚染物として製品不良につながることから、これら汚染物 (コンタミネーション) の除去は、製品歩留り向上の観点からも大きな課題となっている。

【0003】 それゆえ、液晶・半導体製造装置に使用されるゴム材料にも、製品不良につながるようなウエハ表面汚染物を発生しないものが求められる。しかし、従来より、シール材として用いられるエラストマーには機械的強度を増加するために通常、カーボンブラック等の充填材や金属酸化物等の添加剤が配合されている。このようなシール材をプラズマ発生装置に使用すると、シール材のゴム部がプラズマに基づく作用を受けてエッチングされ、シール材中の充填材や添加剤がシール材から脱落あるいは飛散し、パーティクルの発生につながる。また、ゴムに充填材や添加剤が配合されていると、これら配合物自体が、特に液晶・半導体製造工程などでは不純

物発生の原因物質となり、シール材自身の純粋性が損なわれる。

【0004】上記の問題を解決するため、これまで液晶・半導体製造装置用の透明性フッ素ゴムとして、日本バルカー工業社製の熱可塑性フッ素ゴムベースの商品である「クリスタルラバー」や、デュポンダウエラストマー社製のパーフロロエラストマーベースの商品である「クリアカルレッツ」など、充填材や金属酸化物が配合されていないクリアタイプのフッ素ゴムが市販されている。

【0005】これらクリアタイプフッ素ゴムには、液晶・半導体製造工程で嫌われ、不純物発生の一因となる充填材や金属酸化物が配合されていないため、材料自身の純粋性に優れる。また、充填材や金属酸化物が配合されていないので、それらがシール材から脱落あるいは飛散し、パーティクル発生を引き起こすことがなく、そのためプラズマ雰囲気下の使用に対して卓越した低粉塵性（低パーティクル性）材料として有用である。

【0006】しかしながら、上記の「クリスタルラバー」や「クリアカルレッツ」は、高温領域での連続使用温度限界が150℃程度であるため、これ以上の高温領域では使用できず、使用できる装置、環境がかなり制限されている。そして現在までのところ、液晶・半導体製造装置内の温度レベルが150℃を超える場合に連続使用可能な透明性フッ素ゴムは得られていない。

【0007】また、パーフロロエラストマーベースの透明性フッ素ゴムは、機械的強度が低く、耐摩耗性が悪いことから使用環境が制限されているが、高温下に使用すると、その機械的強度と耐摩耗性は、一層著しく低下してしまう。

【0008】

【発明の目的】本発明は上記のように従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、材料自身の優れた純粋性とプラズマ雰囲気下の使用に対して卓越した低粉塵性（低パーティクル性）を保持しつつ、従来使用できなかったような高温領域でも使用可能であるような耐熱性（圧縮永久歪性）を有し、さらにパーフロロエラストマーベースの透明性フッ素ゴムよりも機械的強度、耐摩耗性の点で優れた含フッ素エラストマー架橋体が得られるような含フッ素エラストマー組成物を提供することを目的としている。

【0009】また本発明は、上記含フッ素エラストマー組成物の架橋体を用いた液晶・半導体製造装置用の搬送ベルトあるいはシール材を提供することを目的とする。

【0010】

【発明の概要】本発明に係る含フッ素エラストマー組成物は、架橋可能な含フッ素エラストマー（A）と、該含フッ素エラストマー（A）との相溶性に優れた共架橋剤（B）と、重合開始剤（C）とを含有し、粒状充填剤を含有していないことを特徴としている。

【0011】本発明の好ましい態様においては、上記架

橋可能な含フッ素エラストマー（A）が、ビニリデンフルオライド（VDF）-ヘキサフルオロプロピレン（HFP）系重合体、ビニリデンフルオライド（VDF）-ヘキサフルオロプロピレン（HFP）-テトラフルオロエチレン（TFE）系重合体、テトラフルオロエチレン（TFE）-プロピレン（Pr）系重合体、ビニリデンフルオライド（VDF）-プロピレン（Pr）-テトラフルオロエチレン（TFE）系重合体、エチレン（E）-テトラフルオロエチレン（TFE）-パーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）系重合体、ビニリデンフルオライド（VDF）-テトラフルオロエチレン（TFE）-パーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）系重合体、およびビニリデンフルオライド（VDF）-パーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）系重合体のうちから選択される1種または2種以上のエラストマーであることが望ましい。

【0012】本発明においては、上記共架橋剤（B）が、多官能性モノマーであることが望ましい。上記多官能性モノマーは、架橋可能な含フッ素エラストマー100重量部に対して0.01～40重量部の量で含まれていることが望ましい。

【0013】本発明においては、上記重合開始剤（C）が、ラジカル重合開始剤であることが望ましい。上記ラジカル重合開始剤は、架橋可能な含フッ素エラストマー100重量部に対して0.01～20重量部の量で含まれていることが望ましい。

【0014】本発明においては、さらに、液状フッ素化合物（D）が、架橋可能な含フッ素エラストマー100重量部に対して0.5～40重量部の量で含まれていてもよい。

【0015】本発明に係る含フッ素エラストマー架橋体は、上記の含フッ素エラストマー組成物を架橋してなっている。本発明の含フッ素エラストマー架橋体の好ましい態様においては、酸素プラズマを照射した場合に、パーティクルの発生がないことが望ましい。

【0016】本発明の含フッ素エラストマー架橋体の好ましい態様においては、プラズマ質量分析法（ICP-MS法）による含有金属成分（Na, K, Ca, Al, Fe, Mg）の総量が1000mg/kg以下であることが望ましい。

【0017】本発明の含フッ素エラストマー架橋体の好ましい態様においては、ガス放出性試験（25±3℃、真空度10⁻⁸Torrオーダー）において50時間後の放出ガス成分を測定した場合に、質量数50以上の成分のイオン電流値強度が1×10⁻¹⁰（A）未満であることが望ましい。

【0018】本発明の含フッ素エラストマー架橋体の好ましい態様においては、上記の含フッ素エラストマー架橋体からなるリングの圧縮永久歪（JISK 6262準拠）が、0.5～80%であることが望ましい。

【0019】本発明に係る液晶・半導体製造装置用のシール材あるいは搬送用ベルトは、上記含フッ素エラストマー架橋体からなっている。本発明によれば、材料自身の優れた純粋性とプラズマ雰囲気下の使用に対して卓越した低粉塵性（低パーティクル性）を保持しつつ、従来使用できなかったような高温領域でも使用可能であるような耐熱性（圧縮永久歪性）を有し、さらにパーフロエラストマーベースの透明性フッ素ゴムよりも機械的強度、耐摩耗性の点で優れた含フッ素エラストマー架橋体が得られるような含フッ素エラストマー組成物が提供される。

【0020】また本発明によれば、上記含フッ素エラストマー組成物の架橋体を用いてなり、上記諸特性を備えた液晶・半導体製造装置用の搬送ベルトあるいはシール材が提供される。

【0021】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る含フッ素エラストマー組成物、その架橋体、並びにその用途について具体的に説明する。

<含フッ素エラストマー組成物>本発明に係る含フッ素エラストマー組成物には、架橋可能な含フッ素エラストマー（A）と共架橋剤（B）と重合開始剤（C）とが含有され、必要によりさらに加工助剤（D）が含有されていてもよい。但し、パーティクルの発生につながる粒状充填剤は配合されない。

【0022】以下、各成分について順次説明する。

<含フッ素エラストマー（A）>上記架橋可能な含フッ素エラストマーとしては、具体的には、例えば、

①ビニリデンフルオライド（VDF）-ヘキサフルオロプロピレン（HFP）系重合体、

②ビニリデンフルオライド（VDF）-ヘキサフルオロプロピレン（HFP）-テトラフルオロエチレン（TFE）系重合体、

③テトラフルオロエチレン（TFE）-プロピレン（Pr）系重合体、

④ビニリデンフルオライド（VDF）-プロピレン（Pr）-テトラフルオロエチレン（TFE）系重合体、

⑤エチレン（E）-テトラフルオロエチレン（TFE）-パーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）系重合体、

⑥ビニリデンフルオライド（VDF）-テトラフルオロエチレン（TFE）-パーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）系重合体、

⑦ビニリデンフルオライド（VDF）-パーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）系重合体などが挙げられ、これらの含フッ素エラストマーは、ラジカル重合開始剤にて架橋可能である。

【0023】これらの含フッ素エラストマーのうちでは、ビニリデンフルオライド（VDF）-ヘキサフルオロプロピレン（HFP）-テトラフルオロエチレン（T

FE）系のものが好ましく用いられる。

【0024】上記したような含フッ素エラストマー（フッ素ゴム）のうちで、付番1、2、7に属するものとしては、例えばダイキン工業社より上市されている商品「ダイエルシリーズ」（G801、G952、G901、G912、G902、LT302、LT251等）が挙げられ、付番2、4に属するものとしては、例えば、住友スリーエム社より上市されている商品「フローレルシリーズ」（フローレルTM<LJ-289001-2>、FC2260、FLS2650等）が挙げられ、付番6に属するものとしては、例えば、デュボンダウエラストマー社より上市されている商品「バイトンシリーズ」（GF、GLT、GFLT、ETP等）が挙げられ、付番3、4に属するものとしては、例えば、旭硝子社より上市されている商品「アプラスシリーズ」（100シリーズ、200等）が挙げられ、付番6に属するものとしては、例えば、アウジモント社より上市されている「テクノフロンシリーズ」（P1、P40、P819N、P7）などが挙げられる。

【0025】付番5に属するものとしては、例えば、デュボンダウエラストマー社より上市されている商品「エクストリームEPTシリーズ」（バイトンEPT500、900等）が挙げられる。

【0026】これらフッ素ゴムの内、ダイキン工業社製のダイエルシリーズ（G801、G952、G901、G912、G902、LT302、LT251）が最も好ましく用いられる。

【0027】本発明においては、これらの含フッ素エラストマーは、1種または2種以上組み合わせることができる。なお、上記含フッ素エラストマーは、フッ素置換されていない水素原子を一部含有するフッ素系エラストマーであって、パーフロエラストマー例えば、デュボンダウエラストマー社製の「クリアカルレッツ」のように、テトラフルオロエチレン（TFE）モノマーとパーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）モノマーとがランダム共重合した基本構造を有し、パーフロエラストマーと呼ばれるものとは、明確に区別できる。

【0028】なお、日本バルカー工業社製の商品「クリスタルラバー」は、熱可塑性フッ素ゴムとして、通常の架橋フッ素ゴムとは異なったポリマー構造を有する。この「クリスタルラバー」は、樹脂成分（硬質ブロック）とゴム成分（軟質ブロック）とからなり、ゴム成分である軟質ブロックは、樹脂成分（硬質ブロック）の影響を受けて、その塑性変性が阻止されているため、常温では通常の「架橋ゴム」と同様の挙動を示す。しかしながら、温度が上昇して硬質ブロックが軟らかくなると塑性変形を生じるようになる。このようなクリスタルラバーは、基本的に架橋工程を必要としない熱可塑性ゴムに分類される。

【0029】これに対して、上記した含フッ素エラストマー(A)の架橋体が、加硫ゴムに分類され、通常の架橋フッ素ゴムと同様、高分子鎖間を化学結合により結びつけ、架橋点を形成させることで、塑性変形を抑制しゴム弾性を持たせているのとは、ポリマー構造上の大きな相違点がある。

<共架橋剤(B)>共架橋剤(Co-agent)は、一般に有機過酸化物架橋において用いられる助剤であって、具体的には、例えば、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレンジメタクリレート、1,4-ブチレンジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロパンメタクリレート、オリゴエステルアクリレート、(メタ)クリル酸金属塩[例：アルミニウム(メタ)アクリレート、ジンク(メタ)アクリレート、マグネシウム(メタ)アクリレート、カルシウム(メタ)アクリレート]、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、ジアリルクロレンジエート、ジビニルベンゼン、2-ビニルピリジン、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、1,2-ポリブタジエン、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイド、硫黄、トリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0030】これらのうちでは、特に多官能反応性モノマーが好ましく、前記含フッ素エラストマー(A)との相溶性により優れたトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートがより好ましく用いられる。

【0031】これらの共架橋剤は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これら多官能性モノマーに代表される共架橋剤は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、好ましくは0.01~40重量部、さらに好ましくは0.1~10重量部の量で用いられる。

【0032】ここで共架橋剤(B)が含フッ素エラストマー(A)との相溶性に優れているとは、例えば温度25℃の含フッ素エラストマー(A)100gに共架橋剤(B)が10g以上分散・溶解することをいう。

【0033】<重合開始剤(C)>重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤、アニオン重合開始剤など、従来より公知の種々のものを使用し

うるが、本発明では、ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。ラジカル重合開始剤としては以下のものが好ましい。

【0034】ラジカル重合開始剤としては、無機または有機の過酸化物(例：3,5,6-トリクロロパーフルオロヘキサノイルパーオキシド、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等)、アゾ化合物(例：アゾビスイソブチロニトリル)、有機金属化合物、金属(例：Li、K、Na、Mg、Zn、Hg、Al等)等が挙げられ、これらのうち、有機過酸化物が好ましく用いられる。

【0035】このような有機過酸化物として、具体的には、ジクミルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシド)ヘキサン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシド)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシド)ヘキサン、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、パラクロルベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーベンゾエート等を挙げることができる。

【0036】これらの内では、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンが好ましく用いられる。

【0037】またこれらの有機過酸化物は、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。この有機過酸化物に代表される重合開始剤は、上記含フッ素エラストマー100重量部に対して、好ましくは0.01~20重量部の量で、さらに好ましくは0.1~10重量部の量で用いられる。

【0038】<加工助剤(D)>本発明に係る含フッ素エラストマー組成物には、必要により製造作業性を改善し製造時間を短縮する目的で金属成分の含有量が少ない加工助剤が配合されてもよい。

【0039】加工助剤としては、ゴム用配合剤として一般に用いられる軟化剤、可塑剤、粘着付与剤などが挙げられる。これら加工助剤のうちでは、可塑剤の液状フッ素ゴムが最も好ましく用いられる。液状フッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン3元共重合体等であって、その粘度(100℃)が約500~3000cps、好ましくは550~2000cpsのものが挙げられ、具体的には、例えばダイキン工業社製の商品「ダイエルG101」が用いられる。

【0040】加工助剤は、含フッ素エラストマー100

重量部に対して通常0～40重量部、好ましくは0.5～20重量部の量で用いられる。このような量で加工助剤を用いると、含フッ素エラストマー（フッ素ゴム）と多官能性モノマーとの混合時間を著しく短縮させることができ、製造作業性の改善に有効である。

＜含フッ素エラストマー組成物の調製と架橋＞本発明に係る含フッ素エラストマー組成物を調製するには、含フッ素エラストマー（A）と、共架橋剤（B）（例：多官能反応性モノマー）と、重合開始剤（C）と、必要により用いられる液状フッ素ゴム等の加工助剤（D）とを任意の順序で配合して混合・混練すればよい。混練の際には、ロールミル、パンバリーミキサー、インターミックス、加圧型ニーダーなどの密閉型混練機、各種押し出し機等を用いることができる。

【0041】上記のようにして得られた含フッ素エラストマー組成物から、架橋された所望形状の成形体を得るには、例えば、該含フッ素エラストマー組成物を所望形状に成形した後、通常10～250℃で1分～100時間、好ましくは100～200℃の温度で1分～30分加熱すればよい。

【0042】また、異なった温度で多段階に加熱してもよく、例えば、140～200℃の温度で1～30分間1次加熱した後、150～230℃の範囲の1次加熱温度より高温で2～8時間2次加熱してもよい。

【0043】このような加熱成形中には、重合開始剤（C）例えば、ラジカル重合開始剤の分解によりラジカルが発生し、そのラジカル作用で多官能反応性モノマーと架橋可能な含フッ素エラストマー分子（フッ素ゴム分子）鎖間で反応が生じ、多官能性モノマーの一部はグラフト重合し、一部は含フッ素エラストマー分子鎖間に架橋を形成して耐熱性向上に寄与するのであると考えられる。そして、得られた架橋体は透明性に優れるが、この透明性は、上記加熱成形温度での多官能性モノマーに代表される共架橋剤（B）と該含フッ素エラストマー（A）との相溶性が良好なことに起因しているものと考えられる。

【0044】このようにして架橋（加硫）してなる含フッ素エラストマー架橋体では、酸素プラズマ照射した場合に、パーティクルの発生がない。またこの含フッ素エラストマー架橋体では、プラズマ質量分析法（ICP-MS法）による含有金属成分（Na, K, Ca, Al, Fe, Mg）の総量が通常、1000mg/kg以下、好ましくは500mg/kg以下である。

【0045】また、該含フッ素エラストマー成形体は、ガス放出性試験（25±3℃、真空度10⁻⁸Torrオーダー）において、50時間経過後の放出ガス成分を測定したときに質量数50以上の成分のイオン電流値強度が1×10⁻¹⁰（A）未満である。また、上記含フッ素エラストマー架橋体からなるOリングの圧縮永久歪（JIS K 6262準拠）は、通常0.5～80%、好ま

しくは0.1～25%である。

＜含フッ素エラストマー成形体の用途＞該含フッ素エラストマー成形体は、透明性、純粋性、低粉塵性、耐熱性等に優れており、液晶・半導体製造装置用のシール材あるいは搬送用ベルト等に適している。

【0046】なお液晶・半導体製造装置としては、具体的には、例えば、薄膜形成装置（スパッタリング装置、CVD装置、真空蒸着装置、エピタキシャル成長装置）、酸化装置（熱酸化装置、プラズマ陽極酸化装置）、ドーピング装置（レーザドーピング装置、プラズマドーピング装置、イオン注入装置、熱拡散装置）、アニール装置（レーザアニール装置、電子ビームアニール装置、赤外線アニール装置、電気炉アニール装置）、レジスト処理装置（塗布装置、現像装置、ベーキング装置、レジスト剥離装置）、露光装置（X線露光装置、光露光装置、SR露光装置、電子ビーム露光装置、大型液晶ディスプレイ露光装置、両面露光装置）、エッチング装置（ウェットエッチング装置、ドライエッチング装置等）、洗浄乾燥装置（湿式洗浄装置、乾式洗浄装置、乾燥装置）、検査装置（テストング装置、ハンドリング装置、レーザリペア装置、エージング装置、信頼性検査装置）などが挙げられる。

【0047】上記含フッ素エラストマー成形体は、これらの液晶・半導体製造装置のうち、ドライエッチング装置、CVD装置、レジスト処理装置に好ましく用いられ、また、とりわけ、プラズマを用いる装置類（ドライエッチング装置、プラズマCVD装置、アッシング装置、プラズマ洗浄装置等）用のシール材あるいは搬送用ベルトなどには特に好適に用いられる。

【0048】また、これら以外の用途にも上記含フッ素エラストマー成形体は使用され、例えば、マスク製作装置工程で使用される装置群やウエハ製造装置群におけるシール材や搬送用ベルトにも用いられる。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、材料自身の優れた純粋性とプラズマ雰囲気下の使用に対して卓越した低粉塵性（低パーティクル性）を保持しつつ、従来使用できなかったような200℃程度までの高温領域でも使用可能であるような耐熱性（圧縮永久歪性）を有し、さらにパーフロエラストマーベースの透明性フッ素ゴムよりも機械的強度、耐摩耗性の点で優れた透明性含フッ素エラストマー架橋体得られるような含フッ素エラストマー組成物が提供される。

【0050】また本発明によれば、上記含フッ素エラストマー組成物の架橋体を用い、純粋性、低粉塵性、機械的強度、体摩耗性を有し、しかも150℃を超える環境下での使用が可能な液晶・半導体製造装置用の搬送ベルトあるいはシール材が提供される。このようなベルトやシール材を用いることにより、液晶・半導体製造における歩留り改善等の生産性向上に貢献できる。

【0051】さらに詳説すると、上記本発明に係る含フッ素エラストマー成形体には、従来のエラストマーで機械的強度向上用として用いられていたようなカーボンブラック等の充填材や添加剤を全く使用しないため、プラズマ発生装置に使用しても卓越した低粉塵性を有する。これに対して、従来のカーボンブラック配合シール材では、プラズマ発生装置に使用すると、シール材のゴム部がプラズマに基づく作用を受けてエッチングされ、充填材や添加剤がシール材から脱落あるいは飛散し、粉塵発生につながり問題となる。

【0052】また本発明に係る含フッ素エラストマー成形体には、液晶・半導体製造工程で嫌われる不純物発生の原因となる充填材や金属酸化物が配合されていないため、材料自身の純粋性に優れる。

【0053】また、本発明に係る含フッ素エラストマー成形体は、200℃程度での使用が可能であり、耐熱性に優れている。これは、上記のように該含フッ素エラストマー（フッ素ゴム）と、共架橋剤（多官能反応性モノマー）と、重合開始剤とを組み合わせ選択することにより、得られる含フッ素エラストマー組成物の加熱成形過程において、該フッ素ゴム中で該多官能反応性モノマーを均一に分散させることができ、有効な架橋点形成を行えたことによるのであろうと推測される。

【0054】なお、従来、液晶・半導体製造装置用の透明性フッ素ゴムとして日本バルカー工業社製の「クリスタルラバー」が知られている。このクリスタルラバーは、熱可塑性フッ素ゴムベースのフッ素ゴム材料であり、その耐熱温度は150℃しかない。その理由は、熱可塑性ゴム材料の架橋点の役割をするハードセグメントの融点が170℃付近にあることに起因すると思われる。すなわち、170℃付近でのハードセグメントの融解に伴い、ゴム分子鎖の拘束状態が解けて、もはやハードセグメントが架橋点の役割を果たせなくなり、材料自身が塑性変形を引き起こすためであろうと思われる。

【0055】また、従来、液晶・半導体製造装置用のフッ素ゴムとして、デュポンダウエラストマー社製の「クリアカルレッツ」も知られている。このクリアカルレッツは、パーフロロエラストマーベースのフッ素ゴム材料であり、この材料の耐熱温度も150℃しかない。通常、カーボンブラック等の充填材を配合したパーフロロエラストマーベースのフッ素ゴム材料の耐熱性が、200℃を超えるレベルにあることを考慮すると、耐熱性向上のポイントは充填材にあるものと考えられ、充填材が配合されていない、いわゆる無充填材タイプの透明性フッ素ゴムの耐熱性の温度限界は、150℃程度であると一般的に認識されていた。

【0056】このような従来の一般的認識に対しても、本発明者らは再度検討を加え、鋭意研究を重ねた結果、上記のように、該含フッ素エラストマー（フッ素ゴム）と、該含フッ素エラストマー（A）との相溶性に優れた

多官能反応性モノマーに代表される共架橋剤（B）と、該重合開始剤（C）とを含有し、粒状充填剤を含有しない含フッ素エラストマー組成物によれば、驚くべきことに200℃を超える耐熱性を有する架橋体が得られることを見出したのである。この耐熱性向上のメカニズムについては、上記した通りである。

【0057】本発明に係る含フッ素エラストマー成形体の耐摩耗性・機械的強度は著しく優れている。例えば、本発明の含フッ素エラストマー成形体（フッ素ゴム成形体）の破断強度は、17.5MPa、破断伸び460%程度と著しく優れている。これは従来のパーフロロエラストマーと比して、そのポリマーの構造上の差異に起因するものと考えられる。なお、従来のパーフロロエラストマーベースのフッ素ゴムの機械的強度、耐摩耗性は、各種フッ素ゴムの中でも特に劣っており、例えば、デュポンダウエラストマー社製のフッ素ゴム「クリアカルレッツ」の機械的強度は、破断強度10.5MPa、破断伸び180%程度にすぎない。

【0058】

【実施例】以下、本発明に係る含フッ素エラストマー組成物、その架橋体、及びその用途について、実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。

【0059】

【実施例1～4、比較例1～7】表1に示す配合処方に従い、含フッ素エラストマー組成物（ゴム組成物）を調製した後、架橋体を作製した。

【0060】含フッ素エラストマー組成物の調製方法は、以下の通り。すなわち、含フッ素エラストマーを8インチロールミルを用いて、25～50℃の温度で4分間素練を行い、次いで1～2時間をかけて表1の成分を加えて混練りした。ロール回転数は前・後のロールがそれぞれ20/16rpmであった。

【0061】次いで、該含フッ素エラストマー組成物を1次加硫170℃×10分、2次加硫200℃×4時間の条件で加硫して含フッ素エラストマー架橋体（加硫物）を得た。

【0062】この架橋体を用いて各種物性を評価した。結果を表1に示す。なお、比較例で用いたエラストマーは以下の通り。

【0063】比較例1：VDF-HFP-TFE系+シリカ（粒状充填剤含有三元系含フッ素エラストマー）

比較例2：TFE-PMVE系（黒色パーフロロエラストマー）

比較例3：TFE-PMVE系（白色パーフロロエラストマー）

比較例4：TFE-PMVE系（透明パーフロロエラストマー）

比較例5：(VF₂-TFE)-(HFP-VF₂-TFE)系（熱可塑性エラストマー）

比較例6: VDF-HFP系 (標準黒色配合)

比較例7: VDF-HFP-TFE系 (標準白色配合)

(但し、各略号は以下の通り。)

【0064】TFE : テトラフロロエチレン、

VF₂ : ビニリデンフロライド、

VDF : ビニリデンフロライド、

PMVE : パーフロロメチルビニルエーテル、

HFP : ヘキサフロロプロピレン。)

なお各種評価試験方法は以下の通りである。

【0065】<引張試験、硬さ試験> JIS K625 10

0に従い2mmの厚さに作製した加硫シートからJIS

K6251に従い、ダンベル状3号型試験片を打抜

き、500mm/分の引張速度で引張強さ、切断伸び、*

条件

装置: セイコーインスツルメンツ製 SPQ-8000

使用条件: 導入システム ネプライザー : コンセントリック型

スプレーチャンバー: スコット型

プラズマトーチ 型式 : ファッセル型

高周波出力 : 1.0kW

質量分析部 型式 : 四重質量分析計

測定質量数(m/z): Na 23 Mg 24

Al 27 K 39

Ca 40 Fe 56

評価は3段階で行い、含有金属が少ないものから多くなる順に1~3として評価した。

【0068】評価基準は1: 含有金属量が1000mg/kg未満とし、2: 含有金属量が1000mg/kg以上~5000mg/kg未満とし、3: 含有金属量が5000mg/kg以上として3段階に区切った。

【0069】<耐プラズマ性試験> SAMCO社製「P LASMA DEPOSITION MODEL PD-2」を用いて以下の条件で試料に酸素プラズマを照射し、プラズマ照射後の試料の表面を目視にて確認し、パーティクルの有無にて、耐プラズマ性を評価した。

条件

試料: 10mm×10mm×2mm[±]、照射時間: 120分

導入ガス: O₂、流量: 10ml/min、真空度:

0.75 Torr

RF出力: 67W

<放出ガス性試験> 放出ガス性は試料からの放出ガス量、および放出ガスのマススペクトルを測定して評価した。

a) 放出ガス量

測定試料を、測定室内に、25±3℃、真空度10⁻⁸Torrオーダーで50時間載置し、測定室内の分圧変化を電離真空計(製造元: 日本真空技術(株)、型番: BB1683)で測定し、放出ガス量を求めた。評価は5段階で行い、放出ガス量が少ないものから多くなる順に

*100%引張応力を測定した。あわせてJIS K6253に従い、タイプAデュロメータ硬さ試験機にて加硫シートの硬度を測定した。なおこれらの試験はすべて25℃条件下で行なった。

【0066】<圧縮永久歪試験> JIS K6262に従い、内径37.7±0.37(単位: mm)、線径3.5±0.10(単位: mm)の架橋された各種ゴム製Oリングの線径方向(高さ)に25%圧縮歪をかけ、200℃×72時間での圧縮永久歪を測定した。

【0067】<微量金属元素定量分析> ICP質量分析法にて架橋物中の微量金属元素定量を行った。測定条件を以下に示す。

1~5として評価した。

【0070】評価基準は1: 50時間後の放出ガス量が1×10⁻⁶程度(単位: Pa・m³/s・m²)とし、5: 50時間後の放出ガス量が1×10⁻³程度(単位: Pa・m³/s・m²)として、5段階に区切った。

【0071】評価基準は質量数50以上の成分検出有無で評価した。

b) マススペクトル(放出ガスの質量分析)

試料からの放出ガス量のマススペクトルを四重極型質量分析計で測定した。これらの測定条件を以下に示す。

条件

分子量: 1~200、イオン電流値: 1×10⁻⁶~1×10⁻¹⁰A

走査速度: 0.5s/amu、印加電圧: 2.0kV

<耐摩耗性試験> 松原式摩耗性試験機にて試料の摩耗量を測定した。金属リングをゴムシートに2kgf/cm

40²で押し当て、金属リングを180分間84r.p.mで回転させた後のゴムシートの試験前後の重量差を摩耗量とした。

【0072】評価は、三段階で行い、摩耗量が少ないものから多くなる順に1~3として評価した。評価基準は、1: 摩耗量が0.02mg未満とし、2: 摩耗量が0.02以上~0.05mg未満とし、3: 摩耗量が0.05mg以上として3段階に区切った。

【0073】

【表1】

配合(注1)	実施例				比較例						
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
VDF-HFP-TFE系(A)(注2)パーオキサイド加硫	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
VDF-HFP-TFE系(B)(注3)パーオキサイド加硫		10	100	10							
VDF-HFP-TFE系可塑剤											
TFE-PMVE系放射線加硫											
(VF ₂ -TFE)-(HFP-VF ₂ -TFE)系放射線加硫											
VDF-HFP系ポリオール加硫	2	2	2	2	1.5	20	20	20	20	20	20
2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチル)アスレート	4	4	4	4	4						3
トリアリルイソシアヌレート											3
MTカーボン											
酸化マグネシウム											
水酸化カルシウム											
硫酸バリウム							20				20
酸化チタンA100											20
酸化鉛											3
シリカ					10						
【加硫条件】	(注1)	(注1)	(注1)	(注1)	(注1)	(注1)	(注1)	(注1)	(注1)	(注1)	(注1)
温度(℃)	170	170	170	170	175	16.9	16.8	10.5	15.0	13.9	15.0
時間(min)	10	10	10	10	10	150	200	186	430	260	270
【常態物性】						75	80	70	68	72	72
破断強度(MPa)	10.8	12.2	15.5	12.7	22.8	22.8	22.6	100	100	16.6	27.8
破断伸び(%)	208	234	460	489	244	150	200	186	430	260	270
硬さ(JIS-A)	60	56	56	52	78	75	80	70	68	72	72
【圧縮永久歪み】											
200℃、72hr(%)	3.7	15.7	13.6	21.7	48.32	22.8	22.6	100	100	16.6	27.8
【含有金属成分量】											
検出量(3段階)	1	1	1	1	1	1	2	1	1	3	3
【耐プラズマ性】											
パーテイクルの発生	無	無	無	無	無	有	有	無	無	有	有
【放出ガスの質量分析】											
質量数50以上の成分検出	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有	有
【摩耗量】											
検出量(3段階)	2	2	1	1	2	1	1	3	1	1	1

【0074】(注1)各成分単位の配合量は重量部表示
(注2)(A)主鎖及び側鎖末端にキュアサイト部位があるもの

(注3)(B)主鎖末端のみキュアサイト部位があるもの

(注4)2次加硫200℃×4h実施

表1から明らかなように、実施例1～4は、圧縮永久歪 50

性に優れており、かつ含有金属成分量、耐プラズマ試験におけるパーテイクルの有無、放出ガス量の少なさのすべての項目で優れている。

【0075】これに対して、比較例1～7ではすべての項目がバランス良く優れているものがなく、実施例1～4の優位性が確認された。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC042 BB041 BD141 BD151
CH052 DA046 DA097 DA107
DA117 DG037 EA046 EG036
EG046 EH076 EH146 EK007
EK037 EK047 EK057 EK087
EP026 ES016 ET007 EU046
EU196 EV166 FD147 FD152
FD156 GJ02 GM01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119468

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51) Int. CI. C08L 27/12
C08L 27/22
C08L 29/10

(21)Application number : 10-295773 (71)Applicant : NIPPON VALQUA IND LTD
(22)Date of filing : 16.10.1998 (72)Inventor : SAKURAI SHINYA
SUZUKI KEN

(54) FLUROELASTOMER COMPOSITION, ITS CROSSLINKING PRODUCT, AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluoroelastomer composition which gives a crosslinking product which retains its low-dusting properties in a plasma atmosphere, has such a heat resistance as to enable it to be used at high-temperatures, and is excellent in mechanical strengths and abrasion resistance by compounding a crosslinkable fluoroelastomer with a cocrosslinker excellent in compatibility and a polymerization initiator.

SOLUTION: This composition does not contain a particulate filler. A vinylidene fluoride-hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene copolymer is preferable as the fluoroelastomer. A polyfunctional monomer is preferable as the cocrosslinker. A preferable polymerization initiator is a free-radical initiator. Preferably, 100 pts.wt. crosslinkable fluoroelastomer is compounded with 0.01-40 pts.wt. polyfunctional monomer and 0.01-20 pts.wt. polymerization initiator. The composition may further contain 0.5-40 pts.wt. liquid fluorine compound based on 100 pts.wt. crosslinkable fluoroelastomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office